

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |           |   |
|--|-----------|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>C09C 3/08, 3/10, 3/12</b>   | <b>A1</b> | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/57204</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 11. November 1999 (11.11.99)   |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE99/01333<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. Mai 1999 (03.05.99)<br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>198 20 112.5      6. Mai 1998 (06.05.98)      DE<br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b><br>ECKART-WERKE STANDARD BRONZEPUL-<br>VER-WERKE CARL-ECKART GMBH & CO. [DE/DE];<br>Kaiserstrasse 30, D-90763 Fürth (DE).<br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> GREIWE, Klaus [DE/DE];<br>Erlenstrasse 6, D-91207 Lauf (DE). KIEHL, Alfred<br>[DE/DE]; Blütenstrasse 5, D-91220 Schnaittach (DE).<br><b>(74) Anwalt:</b> PÖHLAU, Claus; Louis, Pöhlau, Lohrentz & Segeth,<br>Postfach 30 55, D-90014 Nürnberg (DE).  |           | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CA, JP, US, europäisches Patent<br>(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,<br>LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen<br/>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen<br/>eintreffen.</i> |
| <b>(54) Title:</b> EFFECT PIGMENTS COATED WITH REACTIVE ORIENTATION AUXILIARY AGENTS<br><b>(54) Bezeichnung:</b> MIT REAKTIVEN ORIENTIERUNGSHILFSMITTELN BESCHICHTETE EFFEKTPIGMENTE<br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention relates to an effect pigment coated with surface modifying agents in which the starting pigment comprises a layer having at least one reactive surface modifying agent. The surface modifying agent is a compound which is chemically bound to the initial pigment by at least two functional groups which are different from one another and which are separated by a spacer. The invention also relates to a method for producing such an effect pigment.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b><br><p>Gegenstand der Erfindung ist ein mit Oberflächenmodifizierungsmitteln beschichtetes Effektpigment, bei dem das Ausgangspigment eine Schicht mit wenigstens einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel aufweist, wobei das Oberflächenmodifizierungsmittel eine Verbindung ist, die wenigstens zwei voneinander verschiedene und durch einen Spacer beabstandete funktionelle Gruppe chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Effektpigments angegeben.</p> |           |   |

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                             |    |                             |    |                        |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                     | LS | Lesotho                     | SI | Slowenien              |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                    | LT | Litauen                     | SK | Slowakei               |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                  | LU | Luxemburg                   | SN | Senegal                |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                       | LV | Lettland                    | SZ | Swasiland              |
| AZ | Aserbaidshan                 | GB | Vereinigtes Königreich      | MC | Monaco                      | TD | Tschad                 |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                    | MD | Republik Moldau             | TG | Togo                   |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                       | MG | Madagaskar                  | TJ | Tadschikistan          |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                      | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM | Turkmenistan           |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                |    | Republik Mazedonien         | TR | Türkei                 |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                      | ML | Mali                        | TT | Trinidad und Tobago    |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                      | MN | Mongolei                    | UA | Ukraine                |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                      | MR | Mauretanien                 | UG | Uganda                 |
| BY | Belarus                      | IS | Island                      | MW | Malawi                      | US | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                     | MX | Mexiko                      |    | Amerika                |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                       | NE | Niger                       | UZ | Usbekistan             |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                       | NL | Niederlande                 | VN | Vietnam                |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                 | NO | Norwegen                    | YU | Jugoslawien            |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland                  | ZW | Zimbabwe               |
| CM | Kamerun                      |    | Korea                       | PL | Polen                       |    |                        |
| CN | China                        | KR | Republik Korea              | PT | Portugal                    |    |                        |
| CU | Kuba                         | KZ | Kasachstan                  | RO | Rumänien                    |    |                        |
| CZ | Tschechische Republik        | LC | St. Lucia                   | RU | Russische Föderation        |    |                        |
| DE | Deutschland                  | LI | Liechtenstein               | SD | Sudan                       |    |                        |
| DK | Dänemark                     | LK | Sri Lanka                   | SE | Schweden                    |    |                        |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                     | SG | Singapur                    |    |                        |

Mit reaktiven Orientierungshilfsmitteln beschichtete  
5 Effektpigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente, deren  
Oberfläche mit Orientierungshilfsmitteln modifiziert ist.

10 In der Literatur (EP 0 634 459 A2) ist die Beschichtung von  
Perlglanzpigmenten mit Alkylsilanen zur Verbesserung der  
Orientierung der Pigmente im umgebenden Medium (Lack,  
Gießharz, etc.) beschrieben. Das dort angewandte  
15 Modifizierungsverfahren steuert das Benetzungsverhalten der  
Perlglanzpigmente durch das Einbringen von hydrophobie-  
renden Alkylsilanen und führt zu einem leafing-Verhalten,  
wie es auch bei Metalleffektpigmenten bekannt ist.

20 Durch das Aufbringen von Stearinsäure auf der  
Pigmentoberfläche können Aluminiumpigmente ebenfalls stark  
hydrophobiert werden, was dann zu einer schlechteren  
Benetzung der Pigmente durch die einzelnen Komponenten des  
Lacks führt. Die Pigmente reichern sich dann an den  
25 Grenzflächen (bzw. der Oberfläche) des flüssigen Lackfilms  
an. Da dies nach der Aushärtung des Lackfilms zu  
Beschichtungen mit hoher Brillanz führt, spricht man hier  
von einem guten Orientierungsverhalten der Pigmente  
("leafing Effekt"). Die an der Oberfläche orientierten  
30 Aluminiumpigmente sind aber nicht besonders  
bewitterungsbeständig, da sie nicht im Lackfilm  
eingeschlossen sind und so vor Korrosion geschützt sind. In  
Automobil-Metallic-Lacken, die besonders hohen

Bewitterungsstabilitäten genügen müssen, werden daher nur non-leafing (gut benetzbare) Aluminiumpigmente eingesetzt. Lacke im Automobilbereich weisen einen Schichtaufbau auf, der bei Metalllackierungen in der Regel aus fünf

5 Schichten besteht. Auf dem metallischen Substrat befindet sich eine Phosphatschicht, gefolgt von einer kathodischen Tauchlackierung (KTL), einer Füllerschicht (Ausgleich von Unebenheiten, etc.), dem Basislack und schließlich dem Klarlack. Die eigentliche effektgebende Schicht ist der

10 Basislack, der in Regel eine Mischung von Metallpigmenten und Perlglanzpigmenten enthält und heute bereits in vielen Fällen als Wasserlack eingestellt wird. Der Klarlack dient zum Schutz des Basislackes und zum "Glätten" der Oberfläche.

15 Eine wichtige Prüfung der Beständigkeit von Metalllackierungen ist der sogenannte Schwitzwassertest. Hierbei wird die komplette Beschichtung einer Kondenswasserprüfklimare ausgesetzt (DIN 50 017) und

20 anschließend auf ihre mechanische Festigkeit und Optik geprüft. Im idealen Fall dürfen sich die Eigenschaften der Beschichtung vor und nach dem Test nicht verändern. Im ungünstigeren Fall kommt es zu einem Haftungsverlust zwischen Basislack und Klarlack oder zu einem

25 Haftungsverlust zwischen den Effektpigmenten und dem Basislack. Erkennbar sind solche Veränderungen in der Gitterschnittprüfung oder dem Steinschlagtest. Bei negativem Testergebnis kommt es zur teilweisen Ablösung des Klarlacks vom Basislack oder sogar zum völligen

30 Auseinanderbrechen der Basislacksschicht. Darüber hinaus sind unter Umständen auch optische Veränderungen durch die Einwirkung von Wasserdampf auf die Beschichtung zu beobachten (Vergrauung, Quellung, etc.).

- Ein Nachteil der Beschichtung von Effektpigmenten mit hydrophobierenden Alkylsilanen (z.B. EP 0 634 459 A2) sind die schwachen Bindungskräfte an der Grenzfläche Pigment / Bindemittel (van der Waals-Kräfte, Wasserstoffbrücken). Aufgrund dieser schwachen Bindungskräfte werden die Pigmente insbesondere in wäßrigen Lacksystemen unvollständig benetzt, was zu einer schlechten Einbindung der Pigmente in die Beschichtung führt. Dadurch wird sowohl die Haftung der Pigmente in der Basislacksschicht als auch die Haftung zwischen Basislack und Klarlack verschlechtert. Diese schlechtere Haftung führt dann zu schlechteren Ergebnissen im Schweißwassertest.
- Durch die Diffusion von Wasserdampf durch den Klarlack hindurch in den Basislack wird die Adhäsion zwischen beiden Schichten im Schweißwassertest stark beeinträchtigt, falls es zur Kondensation von Wasser zwischen Basislack und Klarlack kommt. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn die beschichteten Pigmente nicht oder nur schlecht durch die Bindemittel bzw. Lösungsmittel der Farbe oder des Lacks (organisches Lösungsmittel und/oder Wasser) benetzbar sind, weil die Pigmente sich dann an der Oberfläche des Basislacks befinden und direkten Kontakt zum Klarlack haben. In diesem Fall führt die verringerte Kondenswasserbeständigkeit unter Umständen zum völligen Auseinanderbrechen der Lackschichten bei der Einwirkung von Scherkräften (Gitterschnitt, Steinschlagtest, etc.).
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Effektpigmente bereitzustellen, die einerseits leicht vom Bindemittel bzw. Lösungsmittel der Farbe oder des Lacks benetzt werden und sich gut im flüssigen Lackfilm

orientieren können und andererseits mit der umgebenden Bindemittelmatrix einen innigen Verbund eingehen und daher die vorstehend beschriebenen anwendungstechnischen Nachteile nicht zeigen.

5

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Ausgangspigment eine Schicht aus wenigstens einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel aufweist, wobei das Oberflächenmodifizierungsmittel eine Verbindung ist, die wenigstens zwei voneinander verschiedene und durch einen Spacer beabstandete funktionelle Gruppen aufweist, von denen wenigstens eine funktionelle Gruppe chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist.

15 Mindestens eine nach außen, d.h. zum Bindemittel gerichtete funktionelle Gruppe des erfindungsgemäßen Effektpigments kann dabei mit dem Bindemittel chemisch in einer Art Vernetzungsreaktion reagieren. Aufgrund der resultierenden starken kovalenten Bindungskräfte an der Grenzfläche  
20 Pigment/Bindemittel kann Wasserdampf in der fertigen Beschichtung nur noch schwer in die pigmentierte Bindemittelmatrix eindiffundieren. Durch die starke Belegung der Pigmente mit dem Bindemittel des Basislacks, die durch die relativ gute Benetzbarkeit der mit dem  
25 reaktiven Orientierungsmittel beschichteten Metallpigmente verursacht wird, kann es nicht zur Kondensation und damit Einlagerung von Wasser zwischen Klarlack und Basislack kommen. Deshalb sind selbst mit Lösungsmittel (z.B. Wasser) gequollene Beschichtungen sehr scherstabil und schlagfest.  
30 Ein derart behandeltes Effektpigment ist demnach ein "chemischer Bestandteil" des umgebenden Mediums geworden.

Bei den erfindungsgemäßen Effektpigmenten handelt es sich entweder um Metallpigmente wie Aluminium-, Kupfer-, Zink-, Goldbronze-, Titan-(EP 0 796 688), Zirkonium-, Zinn-, Eisen-(EP 0 673 980), und Stahlpigmente oder um Pigmente aus Legierungen der oben erwähnten Metalle. Weiterhin können die Effektpigmente aus plättchenförmigem Glas,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (EP 0 803 550 A2),  $\text{TiO}_2$ , oder Glimmer bestehen. Auch Mehrschichtpigmente (DE 44 05 492 A1, EP 0 708 154; DE 196 18 569) oder Perlglanzpigmente oder Mischungen hiervon können erfindungsgemäß beschichtet werden. Die Pigmente können eine Beschichtung aus Metalloxiden wie  $\text{SiO}_2$  (z.B.: U.S. 2 885 366, U.S. 3.954.496, EP 0 678 561, DE 195 01 307, EP 0 708 155),  $\text{TiO}_2$  (z.B.: 0 338 428),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (z.B.: DE 195 20 312, EP 0 560 144) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (z.B.: EP 0 033 457, EP 0 806 457) oder organischen Polymeren wie Acrylat, Methacrylat usw. (z.B.: DE 40 30 727, EP 0 416 369) tragen. Die Teilchengröße liegt zwischen 1 und 200  $\mu\text{m}$ .

Die beschriebenen Anforderungen an ein Orientierungshilfsmittel erfüllt erfindungsgemäß ein Haftvermittler, der zwei oder mehr funktionelle Gruppen trägt. Eine Gruppe des Haftvermittlers reagiert mit der gegebenenfalls mit Oxiden belegten Oberfläche des Effektpigmentes. Hier kommen Alkoxysilylgruppen (z.B. Methoxy-, Ethoxysilane), Halogensilane (z.B. Chlor-) oder saure Gruppen von Phosphorsäureestern- bzw. Phosphonsäuren und Phosphonsäureestern in Betracht. Über einen mehr oder weniger langen Spacer sind die beschriebenen Gruppen mit einer zweiten, lackfreundlichen Gruppe verknüpft. Bei diesem Spacer handelt es sich um unreaktive Alkylketten, Siloxane, Polyether, Thioether oder Urethane bzw. Kombinationen dieser Gruppierungen der allgemeinen Formel

- (C,Si)<sub>n</sub>H<sub>m</sub>(N,O,S)<sub>x</sub> mit n = 1 - 50, m = 2 - 100 und x = 0 - 50. Bei der lackfreundlichen Gruppe handelt es sich vorzugsweise um Acrylate, Methacrylate, Vinylverbindungen, Amino- oder Cyanogruppen, Isocyanate, Epoxy-, Carboxy- oder Hydroxygruppen. Diese Gruppen reagieren beim Einbrennen bzw. Aushärten der Beschichtung mit dem umgebenden Medium chemisch in einer Vernetzungsreaktion nach den bekannten chemischen Reaktionsmechanismen.
- 10 Die erfindungsgemäßen Effektpigmente werden hergestellt durch Rühren und Erwärmen der Ausgangspigmente in einem organischen Lösungsmittel, Versetzen mit einer Lösung einer Base in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel, Zugabe des Oberflächenmodifizierungsmittels, Abkühlen nach 15 min bis 24 Stunden Reaktionszeit und Absaugen. Der erhaltene Filterkuchen kann bei ca. 60° - 130°C im Vakuum getrocknet werden.
- 20 Oberflächenmodifizierungsmittel auf Silanbasis sind beispielsweise in DE 40 11 044 C2 beschrieben. Oberflächenmodifizierungsmittel auf Phosphorsäurebasis sind u. a. als Lubrizol® 2061 und 2063 von der Firma LUBRIZOL (Fa. Langer&Co.) erhältlich.
- 25 Das Oberflächenmodifizierungsmittel kann auch durch chemische Reaktion aus geeigneten Ausgangsstoffen direkt auf dem Pigment erzeugt werden. In diesem Fall werden die Effektpigmente ebenfalls in einem organischen Lösungsmittel gerührt und erwärmt. Dann werden sie mit der Lösung einer Base versetzt. Für die mit Wasser reagierenden
- 30 Metalleffektpigmente werden vorzugsweise organische Amine, für die mineralischen Effektpigmente überwiegend mineralische Basen eingesetzt. Anschließend wird ein



Haftvermittler zugeben, der mit den Effektpigmenten chemisch reagiert und fest auf der Pigmentoberfläche angebunden wird. Über eine weitere funktionelle Gruppe wird dieser Haftvermittler anschließend gegebenenfalls in  
5 Gegenwart eines Initiators (Radikalbildner, Säuren, Basen, etc.) mit einem Vernetzer umgesetzt, wobei jedoch nur ein Teil der funktionellen Gruppen des Vernetzers mit dem Haftvermittler abreagiert und ein anderer Teil frei, d.h. weiter reaktionsfähig bleibt. Nach ca. 1 - 6 h  
10 Reaktionszeit wird die Pigmentsuspension abgekühlt und abgesaugt. Der so erhaltene Filterkuchen kann bei 60° - 130°C im Vakuum getrocknet werden.

Die Reaktion kann auch in einem Lösemittel durchgeführt werden, in dem die beschichteten Effektpigmente später  
15 angepasst werden und zum Einsatz gelangen. Ein Trocknungsschritt wird dadurch überflüssig.

Als spezielle Beispiele für Haftvermittler können beispielsweise vernetzbare organofunktionelle Silane  
20 aufgeführt werden, die sich nach der Hydrolyse mit ihren reaktiven Si-OH Einheiten auf der (teilweise oxidischen) Oberfläche der Effektpigmente verankern. Die potentiell vernetzbaren organischen Gruppen können später mit den Lackbindemitteln abreagieren. Beispiele für vernetzbare  
25 organofunktionelle Silane sind:

Vinyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, N-Ethylamino-N-propyldimethoxysilan,  
Isocyanatopropyltriethoxysilan, Mercap-  
30 topropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylethyldichlorsilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrichlorsilan,

Phenylvinyl-diethoxysilan, Phenylallyldichlorsilan,  
3-Isocyanatopropoxyltriethoxysilan,  
Methacryloxypropenyltrimethoxysilan,  
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  
5 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 1,2-Epoxy-4-  
(ethyltriethoxysilyl)-cyclohexan,  
3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Methacryl-  
oxyethyltrimethoxysilan, 2-Acryloxyethyltrimethoxysilan,  
3-Methacryloxypropyltriethoxysilan,  
10 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan,  
2-Methacryloxyethyltriethoxysilan, 2-Acryloxy-  
ethyltriethoxysilan,  
3-Methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan,  
3-Methacryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan,  
15 3-Methacryloxypropyltris(propoxy)silan, 3-  
Methacryloxypropyltris(butoxy)silan, 3-  
Acryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyl-  
tris(butoxyethoxy)silan,  
3-Acryloxypropyltris(propoxy)silan, 3-Acryloxypropyl-  
20 tris(butoxy)silan. Besonders bevorzugt ist  
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

Diese und weitere Silane sind kommerziell z.B. bei ABCR  
GmbH & Co., D-76151 Karlsruhe, oder der Firma Sivento  
25 Chemie GmbH, D-40468 Düsseldorf, erhältlich.

Auch Vinylphosphonsäure bzw. Vinylphosphonsäurediethylester  
können als Haftvermittler hier aufgeführt werden  
(Hersteller: Hoechst AG, Frankfurt am Main).

30 Werden Acrylat-/Methacrylatsilane als Haftvermittler  
eingesetzt, können folgende mehrfach funktionellen Acrylate  
bzw. Methacrylate als Vernetzer eingesetzt werden:

Tetraethylenglycoldiacrylat (TTEGDA),  
Triethylenglycoldiacrylat (TIEGDA), Polyethylenglycol-400-  
diacrylat (PEG400DA), 2,2'-Bis(4-  
acryloxyethoxyphenyl)propan, Ethylenglycoldimethacrylat  
5 (EGDMA), Diethylenglycoldimethacrylat (DEGDMA),  
Triethylenglycoldimethacrylat (TRGDMA),  
Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA), 1,3-  
Butandioldimethacrylat (1,3-BDDMA), 1,4-  
Butandioldimethacrylat (1,4-BDDMA), 1,6-Hexandioldi-  
10 methacrylat (1,6-HDMA), 1,12-Dodecandioldimethacrylat  
(1,12-DDDMA), Neopentylglycoldimethacrylat (NPGDMA),  
Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) und 1,6-  
Hexandioldiacrylat (1,6-HDDA). Besonders bevorzugt ist  
Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA).

15 Bei der Verwendung von Epoxysilanen als Haftvermittler  
können beispielsweise folgende mehrfach funktionellen Amine  
als Vernetzer eingesetzt werden: 3,3-Dimethyl-4,4-diamino-  
dicyclohexylmethan, Ethylendiamin, Triethylentetramin,  
20 meta-Xylylendiamin, N-Aminoethylpiperazin, 2-Methyl-1,5-  
pentamethylendiamin, 1,2-Diaminocyclohexan,  
Isophorondiamin.

Werden Aminosilane als Haftvermittler eingesetzt, so können  
25 z.B. folgende mehrfach funktionelle Epoxyverbindungen als  
Vernetzer verwendet werden: 1,4-Butandioldiglycidylether,  
Glycerintriglycidether, Neopentylglykoldiglycidylether,  
Pentaerythritpolyglycidether, 1,6-Hexandioldiglycidether,  
Polypropylenglykoldiglycidylether,  
30 Trimethylolpropantriglycidether.

Die genannten Acrylate und Methacrylate sind beispielsweise  
erhältlich bei der Firma Elf Atochem, D-40401 Düsseldorf,

der Firma Röhm, Darmstadt und der Firma Servo, 7490 AA Delden (Niederlande). Alle erwähnten mehrfach funktionellen Amine und Epoxyverbindungen sind kommerziell verfügbar, so z.B. bei der Firma UPPC, D-88487 Mietringen-Baltringen.

5

Als thermische Initiatoren kommen handelsübliche organische Peroxide, aber auch anorganische Peroxide und Diazoverbindungen in Frage.

Beispiele für solche Peroxide sind Diacetylperoxide wie  
10 Acetyl-cyclohexan-sulfonylperoxid, Bis (2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisononanoyleperoxid, Dioctanoylperoxid, Diacetylperoxid und Dibenzoylperoxid; Peroxy-Dicarbonate (z.B. Diisopropylperoxydicarbonat, Di-n-butylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat,  
15 Dicyclohexyl-peroxydicarbonat), Alkylperester (z.B. Cumyl-perneodecanoat, t-Butyl-perneodecanoat, t-Amyl-perpivalat, t-Butyl-per-2-ethylhexanoat, t-Butylperisobutytrat, t-Butylperbenzoat), Dialkylperoxide (z.B. Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid,  
20 Di(t-butylperoxy-isopropyl)benzol, Di-t-butylperoxid oder 2,5-Dimethylhexin-3-2,5-di-t-butylperoxid), Perketale (z.B. 1,1'-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexanonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Methyl-ethylketonperoxid oder Acetylacetonperoxid), Alkylhydroperoxide (z.B.  
25 Pinanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid), Azoverbindungen (z.B. 4,4'-Azo-bis(4-cyanvaleriansäure), 1,1'-Azo-bis(cyclohexancarbonsäurenitril), 2,2'-Azo-bis(isobuttersäureamidin) dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(isobuttersäurenitril)) oder Persulfate wie  
30 Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat. Besonders bevorzugt ist 2,2'-Azo-bis(isobuttersäurenitril).

Die genannten Verbindungen sind kommerziell erhältlich bei Aldrich Chemie, D-89552 Steinheim.

5 Einsatzgebiete der beschriebenen Erfindung sind in erster Linie wäßrige Lacke und Druckfarben. Hier sorgt das beschriebene Verfahren für eine brillante Optik der Effektpigmente bei gleichzeitig guter Haftung (Gitterschnitt, Tesatest) und mechanischer Stabilität (Steinschlagtest). Die gute Haftung der Beschichtung bleibt  
10 auch bei der Einwirkung von aggressiven Medien wie Kondenswasser erhalten (z. B. Schwitzwassertest nach DIN 50 017). Auch in Pulverlacken und Kunststoffen verbessert die Erfindung den Verbund der Pigmente mit dem umgebenden Medium und damit die mechanischen und chemischen  
15 Eigenschaften des Beschichtungssystems.

Erfindungsgemäß ist es auch möglich, auf dem Ausgangspigment eine Schicht vorzusehen, die nebeneinander eins oder mehrere der eingangs erwähnten hydrophobierenden  
20 Alkylsilane (z. B. in der EP 0 634 459 A2 beschrieben) und wenigstens eins der hier beschriebenen reaktiven Orientierungshilfsmittel enthält. Je nach den speziellen Anforderungen an das Pigment kann der Anteil des hier beschriebenen Oberflächenmodifizierungsmittels in dieser  
25 Schicht grundsätzlich zwischen 10 % und 100 % betragen. Besonders bevorzugt ist es aber wenn der Anteil 10, 30, 50, 75 oder 100 % beträgt, da hierdurch eine Abstufung der wirkenden Bindungskräfte erhalten wird, die den häufigsten Anforderungen in der Praxis gerecht wird. Hierdurch wird  
30 sowohl eine verbesserte und entsprechend dem Gehalt an reaktiven Orientierungshilfsmittel stärkere Orientierung der Pigmente im Lack als auch eine verstärkte Einbindung im ausgehärteten Lackfilm erreicht.

Allgemein ist zu erwähnen, daß die mit einer Schicht aus einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel beschichteten erfindungsgemäßen Aluminiumpigmente sich deutlich leichter dispergieren lassen als beispielsweise chromatierte Aluminium-Typen (z. B. Hydrolux-Typen, Eckart-Werke). Das Dispergieren von Al-Pigmenten ist ein kritischer Schritt, da durch das Einbringen von hohen Scherenergien die Al-Flakes mechanisch geschädigt werden können. Lackfilme mit diesen geschädigten Pigmenten zeigen ein unerwünschtes "vergrautes" Aussehen (der metallische Glanz dieser Beschichtungen läßt deutlich nach).

Farben und Druckfarben, die plättchenförmige Pigmente enthalten, sind insofern problematisch in der Handhabung, als die Pigmente infolge ihrer Größe und Dichte im Vergleich zum sie umgebenden Medium sich leicht absetzen und dann zu einem festen Sedimentkuchen zusammenbacken können. Dies gilt hauptsächlich für mineralische und oxidische Effektpigmente. Die hier beschriebenen erfindungsgemäßen Pigmente setzen sich im Vergleich zum nicht beschichteten Ausgangsmaterial in einem Lack nicht so leicht als Bodensatz ab, bzw. sind nach Sedimentation deutlich leichter wieder redispergierbar.

Oberflächenmodifizierte plättchenförmige Pigmente mit verbessertem Absetz- und Aufrührverhalten wurden bereits beschrieben. In der EP 0 515 928 wird die Beschichtung von Pigmenten mit einem Polyacrylat oder Polymethacrylat bzw. deren Salzen erwähnt. Es werden keine genaueren Angaben zu den eingesetzten Polyacrylaten gemacht, so daß auch der strukturelle Aufbau der Beschichtung unbekannt ist. Diese Beschichtung trägt auch nicht zur Verbesserung der

Orientierung und damit den optischen Eigenschaften der Pigmente bei; auch kann diese Beschichtung keinen Beitrag zu einer Steuerung des Benetzungsverhaltens bzw. zu einer verbesserten Haftung leisten.

5

In der EP 0 523 357 werden plättchenförmige Substrate beschrieben, die zur Verbesserung des Absetz- und Aufrührverhaltens mit einem Modifizierungsreagenz bestehend aus Bindemittel und faserförmigen Partikeln beschichtet sind. Die Fasern verhindern, daß sich die beschichteten Substrate auf Grund der sterischen Abstoßung aufeinanderlegen und damit eine starke Adhäsion aufeinander ausüben können. Die Fasern sind/werden jedoch nicht chemisch fest auf der Pigmentoberfläche bzw. im Bindemittelmedium verankert, so daß die Fasern sich ablösen können und die Rheologie des Lacks bzw. der Druckfarbe negativ beeinflussen können.

10

In der PCT WO 96/32446 werden verschiedene Epoxidgruppen aufweisende Verbindungen beschrieben, die zusammen das Absetzverhalten und auch die Bewitterung von plättchenförmigen Pigmenten verbessern sollen. Da nur gleichartige Reaktivgruppen vorhanden sind, ist ein gezielter und gerichteter Aufbau eines reaktiven Orientierungshilfsmittels auf der Pigmentoberfläche nicht möglich.

25

Passivierte Al-Pigmente für den Einsatz in wäßrigen Basislacken (EP 0 259 592) werden unter anderem als wäßrige Pigmentpasten hergestellt. Die Lagerstabilität solcher nach EP 0 259 592 hergestellten Pasten ist zeitlich stark limitiert, da trotz Passivierung die stark exotherme Reaktion von Wasser mit Aluminium unter Bildung von

30

Wasserstoff nicht ganz gestoppt werden kann. Die beschriebenen modifizierten neuen Pigmenttypen auf Aluminiumbasis zeigen gegenüber passivierten chromatierten Aluminium-Typen (Hydrolux-Typen, Eckart-Werke) deutlich verlängerte Lagerstabilitäten.

Tabelle 1 vergleicht die anwendungstechnischen Eigenschaften verschiedener beschichteter Aluminiumpigmente (Feinheit  $D_{50} = 18 - 20 \text{ mm}$ ) in einem handelsüblichen wäßrigen Lacksystem. Es zeigt sich deutlich, daß die  $\text{SiO}_2$ -beschichtete und mit den beschriebenen Haftvermittlern oberflächenmodifizierte Pigmentqualität V2521 das Eigenschaftsprofil handelsüblicher chromatierter Typen (Hydrolux 8154, Eckart-Werke) mindestens erreicht und teilweise sogar übertrifft. Bei der Type V2421 handelt es sich um  $\text{SiO}_2$ -beschichtete Pigmente, die mit Alkylsilanen modifiziert sind, während das am Markt erhältliche PCR 8154 (Eckart-Werke) mit reinem  $\text{SiO}_2$  beschichtet ist.

**Tabelle 1:**

ME-Werte, Schwitzwassertest und Steinschlagtest beschichteter Aluminiumpigmente.

Schichtaufbau: Phosphatiertes Stahlblech, KTL, Füller, handelsüblicher Wasserbasislack auf Polyurethan / Polyacrylatbasis, 1K-High-Solid-Klarlack.



15

|    | Type <sup>1</sup> | ME-Wert <sup>2</sup> | Gitter-<br>schnitt Gtc <sup>3</sup> | Steinschlag-<br>test <sup>4</sup> |
|----|-------------------|----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
|    | PCR 8154          | 284                  | -                                   | -                                 |
| 5  | Hydrolux 8<br>154 | 400                  | +                                   | +                                 |
|    | V2421             | 414                  | -                                   | -                                 |
|    | V2521             | 383                  | + / ++                              | + / ++                            |
| 10 | -                 | =                    | nicht ausreichend                   |                                   |
|    | +                 | =                    | gut                                 |                                   |
|    | ++                | =                    | sehr gut                            |                                   |

1 Ausführliche Beschreibung im Text

15 2 Messung mit Goniophotometer GP 3 (Fa. Zeiss), typische Werte

3 Prüfung unmittelbar nach einem Schweißwassertest gemäß DIN 50 017.

20 4 450 g Stahlkugeln ( $\varnothing$  3 - 5 mm) werden in einem senkrechten Rohr (6 m Länge) im freien Fall beschleunigt und treffen am Rohrende auf das wie beschrieben lackierte Blech.

#### Beispiel 1:

25 100 g beschichtetes Aluminiumpigment (z. B. PCR 8154, Eckart-Werke) werden in 500 ml Ethanol 10 min gerührt. Die Suspension wird unter Rühren auf 80°C erwärmt und mit einer Lösung von 2,34 g Triethylamin in 26 ml Wasser versetzt. Nach 5 weiteren Minuten wird 1 g 3-Methacryloxypropyl-

30 trimethoxysilan zu der Mischung gegeben. 30 min später werden zu der Mischung 2 g Trimethylolpropantrimethacrylat

gegeben, unmittelbar gefolgt von 30 mg  $\alpha,\alpha'$ -  
Azoisobutyronitril. Der gesamte Ansatz rührt noch weitere  
4 h bei 80°C. Dann läßt man die Mischung abkühlen und saugt  
das fertig beschichtete Pigment ab. Schließlich wird der  
5 Filterkuchen bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Das Pigmentpulver wird in einem marktüblichen wäßrigen  
Bindemittelsystem appliziert. Das frisch lackierte  
Prüfblech wird bei 80°C im Trockenofen vorgetrocknet  
(10 min). Anschließend wird der Klarlack aufgebracht und  
10 die fertige Beschichtung bei 130°C eingebrannt (30 min).

**Beispiel 2:**

100 g beschichtetes Aluminiumpigment werden wie in Beispiel  
1 beschrieben modifiziert. Statt 2,34 g Triethylamin werden  
15 1,17 g Ethylendiamin verwendet.

**Beispiel 3:**

100 g eines handelsüblichen Perlglanzpigmentes (z.B. Flonac  
MI 11, Eckart-Werke) werden wie in Beispiel 1 beschrieben  
20 modifiziert. Als Base werden 26 ml 1 N KOH verwendet.

**Beispiel 4:**

100 g beschichtetes Aluminiumpigment werden wie in Beispiel  
1 beschrieben modifiziert. Statt 1 g 3-Methacryloxypropyl-  
25 trimethoxysilan wird 1 g Vinyltrimethoxysilan verwendet.

**Beispiel 5:**

100 g oxidiertes Aluminiumpigment (z. B. gemäß  
PCT/DE96/00890) werden in 500 ml Ethanol 10 min gerührt.

30 Die Suspension wird unter Rühren auf 80°C erwärmt und mit  
einer Lösung von 2,34 g Triethylamin in 26 ml Wasser  
versetzt. Nach 5 weiteren Minuten werden 2 g  
Urethanmethacrylat-alkoxysilan (H. Wolter et al., Polymer &

Materials Research Symposium 1993, Bayreuth, S. 14 - 17) zu der Mischung gegeben. 30 min später werden zu der Mischung 2 g Trimethylolpropantrimethacrylat gegeben, unmittelbar gefolgt von 50 mg  $\alpha,\alpha'$ -Azoisobutyronitril. Der gesamte Ansatz rührt noch weitere 6 h bei 80°C. Dann läßt man die Mischung abkühlen und saugt das fertig beschichtete Pigment ab. Schließlich wird der Filterkuchen bei 90°C im Vakuum getrocknet.

Das Pigmentpulver wird in einem marktüblichen wäßrigen Bindemittelsystem appliziert. Das frisch lackierte Prüfblech wird bei 80°C im Trockenofen vorgetrocknet (10 min). Anschließend wird der Klarlack aufgebracht und die fertige Beschichtung bei 130°C eingebrannt (30 min).

#### Beispiel 6:

Wie Beispiel 5, jedoch werden statt Urethanmethacrylat-alkoxysilan und Trimethylolpropantrimethacrylat (siehe Beispiel 5) 3 g des Adduktes von 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan an Trimethylolpropantrimethacrylat (H. Wolter et al., Mat. Res. Soc. Symp Proc. Vol. 271, S. 719, 1992) verwendet.

#### Beispiel 7:

Wie Beispiel 6, jedoch unter Verwendung eines marktüblichen Trialkoxysilyl-substituierten Polyethylenimins.

#### Beispiel 8:

Wie Beispiel 6, aber unter Zusatz eines handelsüblichen Polyethylen/Acrylsäure-Copolymeren.

#### Beispiel 9:

Wie Beispiel 1, wobei jedoch eine Mischung aus 1 g 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan und 1 g

Hexadecyltrimethoxysilan anstelle von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Trimethylolpropantrimethacrylat verwendet wird.

**5 Beispiel 10:**

Wie Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von 100 g eines handelsüblichen Perlglanzpigmentes (z. B. Flonac MI 11, Eckart-Werke).

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mit Oberflächenmodifizierungsmitteln beschichtetes  
Effektpigment,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
10 daß das Ausgangspigment eine Schicht mit wenigstens  
einem reaktiven Oberflächenmodifizierungsmittel  
aufweist, wobei das Oberflächenmodifizierungsmittel  
eine Verbindung ist, die wenigstens zwei voneinander  
15 verschiedene und durch einen Spacer beabstandete  
funktionelle Gruppe aufweist, von denen wenigstens  
eine funktionelle Gruppe chemisch an das  
Ausgangspigment gebunden ist.
2. Effektpigment nach Anspruch 1,  
20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß das Oberflächenmodifizierungsmittel in monomerer  
oder polymerer Form vorliegt.
3. Effektpigment nach Anspruch 1 oder 2,  
25 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß das Oberflächenmodifizierungsmittel über eine  
Reaktion der wenigstens einen funktionellen Gruppe  
aus  $(RO)_3Si-$ ,  $(RO)_2RSi-$ ,  $R_{(3-z)}X_zSi-$ ,  $O=P(OR)_x(OH)_y-$   
30  $O_w-$ , worin innerhalb einer funktionellen Gruppe R  
gleich oder unterschiedlich sein kann und jeweils  
 $C_nH_m$  darstellt, wobei  $n = 1 - 30$ ,  $m = 3 - 61$ ,  $z = 1 -$   
3 und worin  $X = Cl, Br$  sowie  $x = 0 - 2$ ,  $y = 0 - 2$  und

$x + y = 2$  und  $w = 0$  oder  $1$ , chemisch an das Ausgangspigment gebunden ist.

4. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
5 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß der Spacer aus Alkylketten, Silanen, Siloxanen,  
Polyethern, Thioethern oder Urethanen bzw.  
Kombinationen dieser Gruppierungen mit der  
allgemeinen Formel  $(C, Si)_n H_m (N, O, S)_x$  mit  $n = 0 - 50$ ,  
10  $m = 0 - 100$  und  $x = 0 - 50$  besteht.
5. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
15 daß es sich bei wenigstens einer weiteren vorhandenen  
funktionellen Gruppe um ein Acrylat, Methacrylat,  
Isocyanat, eine Vinylverbindungen, Aminogruppe,  
Cyanogruppe, Epoxygruppe oder Hydroxygruppe handelt.
6. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß das Effektpigment aus der Gruppe Aluminium,  
Kupfer, Zink, Goldbronze, Titan, Zirkonium, Zinn,  
Eisen, Stahl und/oder Legierungen von diesen, Glas,  
25  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  oder Glimmer oder  
Mehrschichtpigmenten oder Perlglanzpigmenten oder  
Mischungen hiervon ausgewählt ist.
7. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
30 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß das Effektpigment mit einer Schicht aus einem  
oder mehreren Metalloxiden/(en) aus der Gruppe  
Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zinnoxid,

Zinkoxid, Eisenoxid und/oder organischen Polymeren, wie Acrylat, Methacrylat, etc. belegt ist.

- 5        8.    Effektpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
         da d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,  
         daß neben dem reaktiven  
         Oberflächenmodifizierungsmittel ein Alkylsilan in  
10        derselben Schicht vorliegt.
9.    Effektpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
         da d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,  
         daß das reaktive Oberflächenmodifizierungsmittel in  
15        der Schicht in einem Anteil von 10 bis 100 %  
         enthalten ist, wobei Anteile von 10, 30, 50, 75 und  
         100 % bevorzugt sind.
- 20       10.    Verfahren zur Herstellung eines Effektpigments nach  
         einem, der vorhergehenden Ansprüche,  
         da d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,  
         daß das Ausgangspigment erwärmt wird, mit einer  
         Lösung einer Base in Wasser oder in einem anderen  
         Lösungsmittel versetzt wird, das  
25        Oberflächenmodifizierungsmittel zugegeben und nach 15  
         Minuten bis 24 Stunden abgekühlt und abgesaugt wird  
         und der erhaltene Filterkuchen dann bei ca. 60 bis  
         130 °C im Vakuum getrocknet wird.
- 30       11.    Verfahren zur Herstellung eines Effektpigments nach  
         einem der Ansprüche 1 bis 9,  
         da d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,  
         daß das Oberflächenmodifizierungsmittel durch

chemische Reaktion aus geeigneten Komponenten direkt auf der Oberfläche des Ausgangspigments erzeugt wird.

- 5 12. Verwendung eines mit Orientierungshilfsmitteln beschichteten Effektpigments nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Farben, Druckfarben, Lacken, Beschichtungen, und Kunststoffen, zur Einfärbung von Keramiken sowie in kosmetischen  
10 Zubereitungen und Schreib-, Mal- und Zeichenstiften.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 99/01333

|  |   |  |   |   |
|--|---|--|---|---|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 6 C09C3/08 C09C3/10 C09C3/12   |   |  |   |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |  |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 6 C09C   |   |  |   |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |   |  |   |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)   |   |  |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |  |   |   |
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |   |   |
| X  | EP 0 634 459 A (MERCK PATENT GMBH)<br>18 January 1995 (1995-01-18)<br>cited in the application<br>column 1, line 39 -column 3, line 2<br>---  | 1-6, 12  |   |   |
| X  | WO 96 32446 A (MERCK PATENT GMBH)<br>17 October 1996 (1996-10-17)<br>cited in the application<br>page 5, line 1 -page 9, line 10; claims<br>1-7<br>-----  | 1-6, 8, 12   |   |   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.   |   |  |   |   |
| * Special categories of cited documents :  |   |  |   |   |
| <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;">           "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br/>           "E" earlier document but published on or after the international filing date<br/>           "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br/>           "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br/>           "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;">           "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br/>           "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br/>           "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br/>           "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table> |   |  | "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>"&" document member of the same patent family |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.<br>"&" document member of the same patent family |  |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><br><div style="text-align: center; font-weight: bold;">5 October 1999</div>  |   | Date of mailing of the international search report<br><br><div style="text-align: center; font-weight: bold;">12/10/1999</div> |   |   |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | Authorized officer<br><br><div style="text-align: center; font-weight: bold;">Luethe, H</div>                                  |   |   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/01333

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 634459 A                               | 18-01-1995          | DE 4323914 A               | 19-01-1995          |
|   |                     | JP 7062151 A               | 07-03-1995          |
|   |                     | MX 9405373 A               | 31-01-1995          |
| <hr/>                                     |                     |                            |                     |
| WO 9632446 46 A                           |                     | NONE                       |                     |
| <hr/>                                     |                     |                            |                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01333

| <b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>IPK 6 C09C3/08 C09C3/10 C09C3/12  |   |  |
|---|---|--|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK   |   |  |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>IPK 6 C09C  |   |  |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen  |   |  |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)   |   |  |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>  |   |  |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.   |
| X   | EP 0 634 459 A (MERCK PATENT GMBH)<br>18. Januar 1995 (1995-01-18)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 1, Zeile 39 - Spalte 3, Zeile 2<br>---                   | 1-6, 12  |
| X   | WO 96 32446 A (MERCK PATENT GMBH)<br>17. Oktober 1996 (1996-10-17)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 5, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 10;<br>Ansprüche 1-7<br>----- | 1-6, 8, 12   |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie   |   |  |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |   |  |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<br>5. Oktober 1999  |   | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts<br>12/10/1999 |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | Bevollmächtigter Bediensteter<br>Luethe, H                       |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01333

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 634459 A  | 18-01-1995                    | DE 4323914 A                      | 19-01-1995                    |
|  |                               | JP 7062151 A                      | 07-03-1995                    |
|  |                               | MX 9405373 A                      | 31-01-1995                    |
| <hr/>  |                               |                                   |                               |
| WO 9632446 46 A                                    |                               | KEINE                             |                               |
| <hr/>  |                               |                                   |                               |



US 20040226480A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2004/0226480 A1**  
(43) **Pub. Date: Nov. 18, 2004**  
**Greiwe et al.**(54) **EFFECT PIGMENTS COATED WITH  
REACTIVE ORIENTATION AIDS**(30) **Foreign Application Priority Data**(75) **Inventors: Klaus Greiwe, Lauf (DE); Alfred  
Kiehl, Schnaittach (DE)**

May 6, 1998 (DE)..... 19820112.5

**Correspondence Address:**  
**HOFFMANN & BARON, LLP**  
**6900 JERICO TURNPIKE**  
**SYOSSET, NY 11791 (US)****Publication Classification**(51) **Int. Cl.<sup>7</sup>** ..... **G03C 1/492; C09C 1/62**(52) **U.S. Cl.** ..... **106/403; 106/499**(73) **Assignee: Eckart-Werke Standard Bronzepulver-  
Werke Carl-Eckart GMBH & Co.**(57) **ABSTRACT**(21) **Appl. No.: 10/865,405**(22) **Filed: Jun. 9, 2004****Related U.S. Application Data**(63) Continuation of application No. 09/674,633, filed on  
Jan. 2, 2001, now Pat. No. 6,761,762, filed as 371 of  
international application No. PCT/DE99/01333, filed  
on May 3, 1999.

The subject of the invention is an effect pigment which is coated with surface-modifying agents, wherein the initial pigment has a layer with at least one reactive surface-modifying agent, wherein the surface-modifying agent is a compound which has at least two functional groups which are different from each other and which are spaced by a spacer, chemically bound to the initial pigment. Also described is a process for the production of an effect pigment of that kind.

### EFFECT PIGMENTS COATED WITH REACTIVE ORIENTATION AIDS

[0001] The present invention concerns effect or fancy pigments whose service is modified with orientation aids.

[0002] The literature (EP 0 634 459 A2) describes coating pearl shine pigments with alkyl silanes to improve orientation of the pigments in the ambient medium (paint or lacquer, casting resin etc). The modification process used in that case controls the wetting characteristics of the pearl shine pigments by the introduction of hydrophobing alkyl silanes and results in a leafing effect, as is also known in relation to metal effect pigments.

[0003] The application of stearic acid to the pigment surface means that aluminium pigments can also be strongly hydrophobed, which then results in poorer wetting of the pigments by the individual components of the paint or lacquer. The content of the pigments is then increased at the interfaces (or the surface) of the liquid film of paint or lacquer. As after hardening of the film of paint or lacquer that results in coatings with a high level of brilliance, this is referred to as good orientation characteristics in respect of the pigments ('leafing effect'). The aluminium pigments which are oriented at the surface are however not particularly resistant to weathering as they are not enclosed in the film of paint or lacquer and thus protected from corrosion. In the case of metallic paints for automobiles, which must satisfy particularly high levels of weathering stability, therefore only aluminium pigments which are non-leafing (which can be well wetted) are used. Paints in the automobile sector involve a layer structure which in the case of metallic paints generally consists of five layers. Disposed on the metallic substrate is a phosphate layer, followed by a cathodic dip lacquering (CDL), a filler layer (to compensate for irregularities and unevenness etc), the base lacquer and finally the clear lacquer. The actual layer which affords the effect is the base lacquer which generally contains a mixture of metal pigments and pearl shine pigments and which nowadays is already used in many cases in the form of a water-based lacquer. The clear lacquer serves to protect the base lacquer and to 'smooth out' the surface.

[0004] An important check in terms of the resistance of metallic lacquers is the so-called condensed water test. In that case the complete coating is exposed to a condensed water testing climate (DIN 50 017) and then checked in terms of its mechanical strength and visual considerations. In the ideal case the properties of the coating should not change before and after the test. In a worse scenario, there is a loss of adhesion between the base lacquer and the clear lacquer or a loss of adhesion between the effect pigments and the base lacquer. Such changes can be seen in the cross-cutting adhesion test or the stone impact test. A negative test result involves partial detachment of the clear lacquer from the base lacquer or even involves the base lacquer layer completely breaking away. In addition, under some circumstances optical changes are also to be observed due to the action of water vapour on the coating (a greying effect, swelling, etc).

[0005] A disadvantage of coating effect pigments with hydrophobing alkyl silanes (for example EP 0 634 459 A2) are the weak bonding forces at the pigment/binding agent interface (van der Waals forces, hydrogen bridges). Because of those weak bonding forces the pigments are incompletely

wetted, in particular in aqueous lacquer systems, which results in the pigments being poorly bound into the coating. As a result, both the adhesion of the pigments in the base lacquer layer and also the adhesion between the base lacquer and the clear lacquer are adversely affected. That impaired adhesion then results in worse results in the condensed water test.

[0006] The diffusion of water vapour through the clear lacquer into the base lacquer has a severely adverse effect on adhesion between the two layers in the condensed water test if condensation of water occurs between the base lacquer and the clear lacquer. That is the case in particular if the coated pigments cannot be wetted or can be only poorly wetted by the binding agents or solvents of the paint or lacquer (organic solvent and/or water) because the pigments are then at the surface of the base lacquer and are in direct contact with respect to the clear lacquer. In that case the reduced level of resistance to condensed water results under some circumstances in the lacquer layers completely breaking away under the action of shearing forces (cross-cut test, stone impact test, etc).

[0007] Therefore the object of the present invention is to provide effect pigments which on the one hand are easily wetted by the binding agent or solvent of the paint or lacquer and which can be well oriented in the liquid film of lacquer and which on the other hand involve an intimate bond with the surrounding binding agent matrix and therefore do not suffer from the above-described disadvantages involved in use thereof.

[0008] That object is attained in that the initial pigment has a layer comprising at least one reactive surface-modifying agent, wherein the surface-modifying agent is a compound which has at least two functional groups which are different from each other and which are spaced by a spacer and of which at least one functional group is chemically bound to the initial pigment.

[0009] At least one functional group which is directed outwardly, that is to say towards the binding agent, of the effect pigment according to the invention can react chemically with the binding agent in that case in a kind of cross-linking reaction. By virtue of the resulting strongly covalent bonding forces at the pigment/binding agent interface, water vapour in the finished coating can only diffuse with difficulty into the pigmented binding agent matrix. The strong linkage of the pigments to the binding agent of the base lacquer, which is caused by the relatively good wettability of the metal pigments coated with the reactive orientation agent means that there cannot be condensation and thus inclusion of water between the clear lacquer and the base lacquer. Therefore even coatings which are soaked with solvent (for example water) are highly stable in respect of shearing and impact-resistant. An effect pigment which is treated in that way has accordingly become a 'chemical constituent' of the ambient medium.

[0010] The effect pigments according to the invention involve either metal pigments such as aluminium, copper, zinc, gold-bronze, titanium (EP 0 796 688), zirconium, tin, iron (EP 0 673 980) and steel pigments or pigments of alloys of the above-mentioned metals. The effect pigments can also comprise flake-form glass,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  (EP 0 803 550 A2),  $TiO_2$  or mica. Multi-layer pigments (DE 44 05 492 A1, EP 0 708 154; DE 196 18 569) or pearl shine pigments or

mixtures thereof can also be coated in accordance with the invention. The pigments may carry a coating of metal oxides such as  $\text{SiO}_2$  (for example: U.S. Pat. No. 2,885,366, U.S. Pat. No. 3,954,496, EP 0 678 561, DE 195 01 307, EP 0 708 155),  $\text{TiO}_2$  (for example: 0 338 428),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (for example: DE 195 20 312, EP 0 560 144) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (for example: EP 0 033 457, EP 0 806 457) or organic polymers such as acrylate, methacrylate etc (for example: DE 40 30 727, EP 0 416 369). The particle size is between 1 and 200  $\mu\text{m}$ .

[0011] The described demands on an orientation aid are satisfied in accordance with the invention by a bonding agent which carries two or more functional groups. One group of the bonding agent reacts with the surface of the effect pigment, which surface is possibly occupied by oxides. Alkoxysilyl groups (for example methoxy and ethoxy silanes), halosilanes (for example chlorosilanes) or acid groups of phosphoric acid esters or phosphonic acids and phosphonic acid esters are considered here. The described groups are linked by way of spacers of greater or lesser length to a second, lacquer-friendly group. The spacer involves unreactive alkyl chains, siloxanes, polyethers, thioethers or urethanes or combinations of those groupings of the general formula  $(\text{C}, \text{Si})_n \text{H}_m (\text{N}, \text{O}, \text{S})_x$  with  $n=1-50$ ,  $m=2-100$  and  $x=0-50$ . The lacquer-friendly group preferably involves acrylates, methacrylates, vinyl compounds, amino or cyano groups, isocyanates, epoxy, carboxy or hydroxy groups. Upon baking or hardening of the coating those groups chemically react with the ambient medium in a cross-linking reaction in accordance with the known chemical reaction mechanisms.

[0012] The effect pigments according to the invention are produced by agitating and heating the initial pigments in an organic solvent, mixing with a solution of a base in water or another solvent, adding the surface-modifying agent, cooling after 15 minutes to 24 hours of reaction time, and suction removal. The filter cake obtained can be dried in a vacuum at about 600-130° C.

[0013] Silane-based surface-modifying agents are described for example in DE 40 11 044 C2. Phosphoric acid-based surface-modifying agents can be obtained inter alia as Lubrizol® 2061 and 2063 from LUBRIZOL (Langer & Co).

[0014] The surface-modifying agent can also be produced directly on the pigment by chemical reaction from suitable starting substances. In that case the effect pigments are also agitated and heated in an organic solvent. They are then mixed with the solution of a base. Preferably organic amines are used for the metal effect pigments which react with water, while predominantly mineral bases are used for the mineral effect pigments. There is then added a bonding agent which chemically reacts with the effect pigments and which is firmly bound to the pigment surface. That bonding agent is then reacted by way of a further functional group, possibly in the presence of an initiator (radical-forming agent, acids, bases etc) with a cross-linking agent, in which case however only a part of the functional groups of the cross-linking agent reacts with the bonding agent and another part remains free, that is to say it remains further capable of reaction. After about 1-6 hours of reaction time the pigment suspension is cooled and subjected to suction removal. The filter cake obtained in that way can be dried in a vacuum at 60°-130° C.

[0015] The reaction can also be conducted in a solvent in which the coated effect pigments are later formed as a paste and used. That renders a drying step redundant. Specific examples of bonding agents that can be mentioned are for instance cross-linkable organo-functional silanes which after the hydrolysis operation are anchored with their reactive Si—OH units on the (partially oxidic) surface of the effect pigments. The potentially cross-linkable organic groups can later react with the lacquer binding agents. Examples of cross-linkable organo-functional silanes are as follows:

[0016] Vinyl trimethoxy silane, aminopropyl triethoxy silane, N-ethylamino-N-propyl dimethoxy silane, isocyanatopropyl triethoxy silane, mercaptopropyl trimethoxy silane, vinyl triethoxy silane, vinyl ethyl dichlorosilane, vinyl methyl diacetoxysilane, vinyl methoxyl dichlorosilane, vinyl methyl diethoxy silane, vinyl triacetoxysilane, vinyl trichlorosilane, phenyl vinyl diethoxy silane, phenyl allyl dichlorosilane, 3-isocyanatopropoxyl triethoxy silane, methacryloxy propenyl trimethoxy silane, 3-methacryloxy propyl trimethoxy silane, 3-glycidyloxypropyl trimethoxy silane, 1,2-epoxy-4-(ethyl triethoxysilyl)-cyclohexane, 3-acryloxypropyl trimethoxy silane, 2-methacryloxyethyl trimethoxy silane, 2-acryloxyethyl trimethoxy silane, 3-methacryloxypropyl triethoxy silane, 3-acryloxypropyl trimethoxy silane, 2-methacryloxyethyl triethoxy silane, 2-acryloxyethyl triethoxy silane, 3-methacryloxypropyl tris(methoxyethoxy)silane, 3-methacryloxypropyl tris(butoxyethoxy)silane, 3-methacryloxypropyl tris(propoxy)silane, 3-methacryloxypropyl tris(butoxy)silane, 3-acryloxypropyl tris(methoxyethoxy)silane, 3-acryloxypropyl tris(propoxy)silane, 3-acryloxypropyl tris(butoxy)silane. 3-Methacryloxypropyl trimethoxy silane is particularly preferred.

[0017] These and other silanes are commercially available for example from ABCR GmbH & Co, D-76151 Karlsruhe, or Sivent Chemie GmbH, D-40468 Dusseldorf.

[0018] Vinyl phosphonic acid or vinyl phosphonic acid diethyl ester can also be listed here as bonding agents (manufacturer: Hoechst AG, Frankfurt am Main).

[0019] If acrylate/methacrylate silanes are used as bonding agents, it is possible to use the following multi-functional acrylates or methacrylates as cross-linking agents:

[0020] Tetraethylene glycol diacrylate (TTEGDA), triethylene glycol diacrylate (TEGDA), polyethylene glycol-400-diacrylate (PEG400 DA), 2,2'-bis(4-acryloxyethoxyphenyl)propane, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), diethylene glycol dimethacrylate (DEGDMA), triethylene glycol dimethacrylate (TRGDMA), tetraethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), butane-1,3-diol dimethacrylate (1,3-BDDMA), butane-1,4-diol dimethacrylate (1,4-BDDMA), hexane-1,6-diol dimethacrylate (1,6-HDDMA), dodecane-1,12-diol dimethacrylate (1,12-DDDMA), neopentyl glycol dimethacrylate (NPGDMA), trimethylol propane trimethacrylate (TMPTMA) and hexane-1,6-diol diacrylate (1,6-HDDA). Trimethylol propane trimethacrylate (TMPTMA) is particularly preferred.

[0021] When using epoxy silanes as bonding agents for example it is possible to use the following multi-functional amines as cross-linking agents: 3,3-dimethyl-4,4-diaminodicyclohexyl methane, ethylene diamine, triethylene tetra-

mine, meta-xylylene diamine, N-aminoethyl piperazine, 2-methyl-1,5-pentamethylene diamine, 1,2-diaminocyclohexane and isophorone diamine.

[0022] If amino silanes are used as bonding agents it is possible to use for example the following multi-functional epoxy compounds as cross-linking agents: butane-1,4-diol diglycidyl ether, glycerine triglycidether, neopentylglycol diglycidyl ether, pentaerythritol polyglycidether, hexane-1,6-diol diglycidether, polypropylene glycol diglycidyl ether and trimethylol propane triglycidether.

[0023] The specified acrylates and methacrylates can be obtained for example from Elf Atochem, D-40401 Dusseldorf, Röhm, Darmstadt and Servo, 7490 AA Delden (Netherlands). All the mentioned multi-functional amine and epoxy compounds are commercially available, thus for example from UPPC, D-88487 Mietringen-Baltringen.

[0024] Commercially available organic peroxides but also inorganic peroxides and diazo compounds can be used as thermal initiators. Examples of such peroxides are diacetyl peroxides such as acetyl-cyclohexane-sulphonyl peroxide, bis(2,4-dichlorobenzoyl) peroxide, diisononanoyl peroxide, dioctanoyl peroxide, diacetyl peroxide and dibenzoyl peroxide; peroxydicarbonates (for example diisopropyl peroxydicarbonate, di-n-butylperoxydicarbonate, di-2-ethylhexylperoxydicarbonate, dicyclohexylperoxydicarbonate), alkyl peresters (for example cumyl perneodecanoate, t-butylperneodecanoate, t-amyl-perpivalate, t-butyl-per-2-ethylhexanoate, t-butyl-perisobutyrate, t-butyl perbenzoate), dialkyl peroxides (for example dicumyl peroxide, t-butylcumyl peroxide, 2,5-dimethylhexane-2,5-di-t-butyl peroxide, di(t-butylperoxyisopropyl)benzene, di-t-butylperoxide or 2,5-dimethylhexane-3,2,5-di-t-butyl peroxide), perketals (for example 1,1'-bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexanone peroxide, methylisobutyl ketone peroxide, methyl ethyl ketone peroxide or acetyl acetone peroxide), alkyl hydroperoxides (for example pinane hydroperoxide, cumol hydroperoxide, 2,5-dimethyl hexane-2,5-dihydroperoxide or t-butylhydroperoxide), azo compounds (for example 4,4'-azo-bis(4-cyanovaleric acid), 1,1'-azo-bis(cyclohexane carboxylic acid nitrile), 2,2'-azo-bis(isobutyric acid amidine) dihydrochloride, 2,2'-azo-bis(isobutyric acid nitrile)) or persulphates such as sodium peroxydisulphate and potassium peroxodisulphate. Particularly preferred is 2,2'-azo-bis(isobutyric acid nitrile).

[0025] The specified compounds are commercially available from Aldrich Chemie, D-89552 Steinheim.

[0026] The sectors of use of the described invention are primarily aqueous paints and lacquers and printing inks. Here the described process provides for a brilliant shiny appearance of the effect pigments with at the same time good adhesion (cross-cutting test, Tesa test) and mechanical stability (stone impact test). The good adhesion of the coating is maintained even under the action of aggressive and corrosive media such as condensed water (for example the condensed water test in accordance with DIN 50 017). Even in powder lacquers and plastic materials the invention improves the bond of the pigments to the ambient medium and thus the mechanical and chemical properties of the coating system.

[0027] In accordance with the invention it is also possible to provide on the initial pigment a layer which includes side

by side one or more of the above-mentioned hydrophobing alkyl silanes (for example described in EP 0 634 459 A2) and at least one of the reactive orientation aids described herein. Depending on the specific demands made on the pigment, the proportion of the surface-modifying agent described herein in that layer can basically be between 100/% and 1000/%. It is particularly preferred however if the proportion is 10, 30, 50, 75 or 1000/o, as that provides for graduation of the operative bonding forces, such as to do justice to the most frequently occurring demands in a practical context. That provides for both improved orientation of the pigments in the lacquer, which is greater in accordance with the content of reactive orientation aids, and also strengthened binding in the hardened film of lacquer.

[0028] It is to be mentioned in general terms that the aluminium pigments according to the invention which are coated with a layer comprising a reactive surface-modifying agent can be dispersed markedly more easily than for example chromated aluminium types (for example Hydrolux types, Eckart-Werke). The dispersion of Al-pigments is a critical step as the Al-flakes can be mechanically damaged by the application of high levels of shearing energy. Lacquer films with such damaged pigments exhibit an unwanted 'greyed' appearance (the metallic shine of such coatings is markedly reduced).

[0029] Paints and printing inks which contain pigments in flake form cause problems in terms of handling insofar as, because of their size and density in comparison with the medium surrounding them, the pigments can easily settle and then cake together to form a solid sediment cake. That applies primarily in regard to mineral and oxidic effect pigments. The pigments according to the invention described herein do not settle in a lacquer so easily as a bottom sediment in comparison with the non-coated initial material, or after sedimentation they can be re-dispersed again markedly more easily.

[0030] Surface-modified flake pigments with improved settlement and sediment-agitation characteristics have already been described. EP 0 515 928 refers to coating pigments with a polyacrylate or polymethacrylate or salts thereof. There is no disclosure of more detailed information regarding the polyacrylates used so that the structural configuration of the coating is also unknown. This coating also does not contribute to improving orientation and thus the optical properties of the pigments; this coating also cannot make any contribution to controlling the wetting characteristics or improved adhesion.

[0031] EP 0 523 357 describes flake substrates which are coated with a modifying reagent comprising binding agent and particles in fibre form, to improve the settlement and sediment-agitation characteristics. The fibres prevent the coated substrates resting on each other by virtue of steric repulsion and thus being able to entail strong adhesion to each other. The fibres however are not/do not become chemically firmly anchored on the pigment surface or in the binding-agent medium so that the fibres can become detached and can adversely influence the rheology of the lacquer or the printing ink.

[0032] PCT WO 96/32446 describes various compounds having epoxy groups, which together are intended to improve the settlement characteristics and also the weathering of pigments in flake form. As only similar reactive



groups are present, a specifically targeted and oriented construction of a reactive orientation aid on the pigment surface is not possible.

[0033] Passivated Al-pigments for use in aqueous base lacquers (EP 0 259 592) are produced inter alia in the form of aqueous pigment pastes. Stability in terms of storage of such pastes which are produced in accordance with EP 0 259 592 is severely limited in terms of time as, in spite of passivation, the highly exothermic reaction of water with aluminium, with the formation of hydrogen, cannot be entirely stopped. The described modified new types of pigment on an aluminium basis have markedly prolonged stability in terms of storage, in comparison with passivated chromated aluminium types (Hydrolux types, Eckart-Werke).

[0034] Table 1 compares the properties in terms of use of various coated aluminium pigments (fineness  $D_{50}$ =18-20 mm) in a commercially available aqueous lacquer system. It can be clearly seen that the  $\text{SiO}_2$ -coated pigment quality V2521 which is surface-modified with the described bonding agents at least achieves and in part even exceeds the properties profile of commercially available chromated types (Hydrolux 8154, Eckart-Werke). Type V2421 involves  $\text{SiO}_2$ -coated pigments which are modified with alkyl silanes while PCR 8154 (Eckart-Werke) which is available on the market is coated with pure  $\text{SiO}_2$ .

[0035] Table 1:

[0036] ME-values, condensed water test and stone impact test on coated aluminium pigments.

[0037] Layer structure: phosphated steel sheet, KTL, filler, commercially available water-based lacquer on a polyurethane/polyacrylate base, 1K-High-Solid clear lacquer.

| Type <sup>1</sup> | ME-value <sup>2</sup> | Cross-cutting test Gtc <sup>3</sup> | Stone impact test <sup>4</sup> |
|-------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| PCR 8154          | 284                   | -                                   | -                              |
| Hydrolux 8154     | 400                   | +                                   | +                              |
| V2421             | 414                   | -                                   | -                              |
| V2521             | 383                   | +/++                                | +/++                           |

- = inadequate

+ = good

++ = very good

<sup>1</sup>Detailed description in the text

<sup>2</sup>Measurement with goniphotometer GP 3 (Zeiss), typical values.

<sup>3</sup>Checking immediately after the condensed water test in accordance with DIN 50 017.

<sup>4</sup>450 g of steel balls ( $\phi$  3-5 mm) are accelerated under free fall in a vertical tube (6 m in length) and impinge at the end of the tube on the sheet which is lacquered as described.

#### EXAMPLE 1

[0038] 100 g of coated aluminium pigment (for example PCR 8154, Eckart-Werke) is agitated in 500 ml of ethanol for 10 minutes. The suspension is heated with agitation to 80° C. and mixed with a solution of 2.34 g of triethylamine in 26 ml of water. After a further 5 minutes 1 g of 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane is added to the mixture. 30 minutes later 2 g of trimethylolpropane trimethacrylate is added to the mixture, followed immediately by 30 mg of  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azo-isobutyronitrile. The entire mixture is stirred for a further period of 4 hours at 80° C. The mixture is then

allowed to cool down and the finished-coated pigment is subjected to suction removal. Finally the filter cake is dried at 90° C. in a vacuum.

[0039] The pigment powder is applied in a commercially available aqueous binding agent system. The freshly lacquered test sheet is pre-dried at 80° C. in a drying cabinet (10 minutes). The clear lacquer is then applied and the finished coating is baked at 130° C. (30 minutes).

#### EXAMPLE 2

[0040] 100 g of coated aluminium pigment is modified as described in Example 1. Instead of 2.34 g of triethylamine 1.17 g of ethylene diamine is used.

#### EXAMPLE 3

[0041] 100 g of a commercially available pearl shine pigment (for example Flonac MI 11, Eckart-Werke) is modified as described in Example 1. 26 ml of 1 N KOH is used as the base.

#### EXAMPLE 4

[0042] 100 g of coated aluminium pigment is modified as described in Example 1. Instead of 1 g of 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane 1 g of vinyl trimethoxy silane is used.

#### EXAMPLE 5

[0043] 100 g of oxidised aluminium pigment (for example in accordance with PCT/DE96/00890) is agitated in 500 ml of ethanol for 10 minutes. The suspension is heated with agitation to 80° C. and mixed with a solution of 2.34 g of triethylamine in 26 ml of water. After a further 5 minutes 2 g of urethane methacrylate alkoxy silane (H Wolter et al, Polymer & Materials Research Symposium 1993, Bayreuth, pages 14-17) is added to the mixture. 30 minutes later 2 g of trimethylol propane trimethacrylate is added to the mixture, followed immediately by 50 mg of  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azo-isobutyronitrile. The entire mixture is agitated for a further 6 hours at 80° C. The mixture is then allowed to cool down and the finished-coated pigment is subjected to suction removal. Finally the filter cake is dried at 90° C. in a vacuum.

[0044] The pigment powder is applied in a commercially available aqueous binding agent system. The freshly lacquered test sheet is pre-dried at 80° C. in a drying cabinet (10 minutes). Then the clear lacquer is applied and the finished coating baked at 130° C. (30 minutes).

#### EXAMPLE 6

[0045] As Example 5, but instead of urethane methacrylate alkoxy silane and trimethylol propane trimethacrylate (see Example 5) 3 g of the adduct of 3-mercaptopropyl trimethoxy silane to trimethylol propane trimethacrylate (H Wolter et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 271, page 719, 1992) is used.

#### EXAMPLE 7

[0046] As Example 6, but using a commercially available trialkoxysilyl-substituted polyethylene imine.

#### EXAMPLE 8

[0047] As Example 6 but with the addition of a commercially available polyethylene/acrylic acid copolymer.

## EXAMPLE 9

[0048] As Example 1 but using a mixture comprising 1 g of 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane and 1 g of hexadecyl trimethoxy silane instead of 3-methacryloxypropyl trimethoxy silane and trimethylol propane trimethacrylate.

## EXAMPLE 10

[0049] As Example 1, but using 100 g of a commercially available pearl shine pigment (for example Flonac MI 11, Eckart-Werke).

We claim:

1. A surface modified flake-form metal pigment for use in a paint or lacquer containing a binding agent, comprising an initial flake-form pigment having on its surface a layer with at least one reactive organic solvent based surface-modifying agent,

wherein the surface-modifying agent is a compound having at least two terminal functional groups which are different from each other and which are spaced by a spacer,

wherein at least one terminal functional group is chemically bound to the surface of the initial pigment and at least one other terminal functional group is chemically reactive with the binding agent, and

wherein the metal pigment is of a particle size between about 1 and about 200  $\mu\text{m}$ , is easily wetted by a binding agent or solvent of a paint or lacquer and is capable of being oriented in a liquid film of the paint or lacquer.

2. A metal pigment according to claim 1 wherein the surface modifying agent is in monomeric or polymeric form.

3. A metal pigment according to claim 1 wherein the surface modifying agent is chemically bound to the initial

pigment by way of a reaction of at least one functional group selected from the group consisting of  $(\text{RO})_3\text{Si}-$ ,  $(\text{RO})_2\text{RSi}-$ ,  $\text{R}_{(3-z)}\text{X}_z\text{Si}-$ ,  $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_x(\text{OH})_y-\text{O}_w-$ , wherein within a functional group R can be the same or different and respectively represents  $\text{C}_n\text{H}_m$ , wherein  $n=1-30$ ,  $m=3-61$ ,  $z=1-3$  and wherein  $\text{X}=\text{Cl}$ , Br and  $x=0-2$ ,  $y=0-2$  and  $x+y=2$  and  $w=0$  or 1.

4. A metal pigment according to claim 1, wherein the spacer is selected from the group consisting of alkyl chains, silanes, siloxanes, polyethers, thioethers or urethanes or combinations of those groupings having the general formula  $(\text{C}_n\text{Si})_m\text{H}_m(\text{N},\text{O},\text{S})_x$  with  $n=0-50$ ,  $m=0-100$  and  $x=0-50$ .

5. A metal pigment according to claim 1, further comprising at least one functional group selected from the group consisting of an acrylate, methacrylate, isocyanate, a vinyl compound, amino group, cyano group, epoxy group and hydroxy group.

6. A metal pigment according to claim 1, wherein the metal pigment is selected from the group consisting of aluminum, copper, zinc, gold-bronze, titanium, zirconium, tin, iron, steel and/or alloys thereof, or multi-layer pigments or mixtures thereof.

7. A metal pigment according to claim 1, wherein the initial pigment is coated with a layer comprising one or more metal oxides selected from the group consisting of silicon dioxide, titanium dioxide, aluminum dioxide, tin oxide, zinc oxide and iron oxide, or an organic polymer.

8. A metal pigment according to claim 1, wherein an alkyl silane is present in said layer with the at least one reactive surface-modifying agent.

9. A metal pigment according to claim 1 wherein the reactive surface-modifying agent is contained in the layer in a proportion of between 10 and 100%.

\* \* \* \* \*